Über
ein pinakonartiges Reduktionsprodukt
des
Camphers und über Filixsäure.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der philosophischen Doktorwürde

vorgelegt der

hohen philosophischen Fakultät

der

kgl. bayer. Friedrich-Alexanders-Universität zu Erlangen

von

Max Gallas
aus Dresden.

Erlangen.
K. b. Hofbuchdruckerei von Aug. Vollrath.
1894.

Seinem lieben Onkel

Herrn Oskar Barth

in Dresden

in Liebe und Dankbarkeit gewidmet

vom Verfasser.

Die nachstehenden Untersuchungen wurden in den Laboratorien der Herren Prof. Dr. E. Beckmann in Erlangen und Prof. Dr. R. Böhm in Leipzig ausgeführt.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, meinen hochverehrten Lehrern für die liebenswürdige Unterstützung bei Ausführung der Untersuchungen, sowie für das stets bezeugte Wohlwollen meinen herzlichsten Dank auch an dieser Stelle auszusprechen.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41535712_0194

Im Jahre 1887 zeigte E. Beckmann, dass durch Reduktion Campher bezw. Menthon in Äther oder einem andern gegen Natrium indifferenten Lösungsmittel mittels Natrium in Borneol resp. Menthol übergeführt werden können.

Bei dieser Reduktion treten krystallinische Nebenprodukte auf, die nach ihrer Entstehungsart als Pinakone angesehen werden mussten.

Die nachstehenden Versuche beschäftigen sich zum kleineren Teile mit dem aus Linkscampher erhaltenen Pinakon, zum grösseren mit dem des Rechtscamphers, welches mir in grösserer Menge bereits fertig durch die Güte der Leipziger Grossfirma Schimmel & Co. zur Verfügung stand.

Die Versuche erstreckten sich hauptsächlich auf die Untersuchung der Einwirkung der Halogenwasserstoffsäuren und Darstellung einiger Derivate aus den Einwirkungsprodukten derselben.

Pinakon aus Linkscampher.

Zur Darstellung desselben benutzte ich aus Baldrianöl gewonnenes Linksborneol. Die Überführung desselben in Linkscampher geschah nach der von Beckmann[1]) angegebenen Methode.

Das bei 204° schmelzende Borneol wird mit Salpetersäure (d = 1.4) übergossen und der Oxydationsprozess durch Einstellen des Gefässes in Wasser verlangsamt.

Das Reaktionsprodukt wird in kaltes Wasser gegossen, der sich ausscheidende Krystallbrei auf einem Filter gesammelt und mit kaltem Wasser ausgewaschen.

---

[1]) Lieb. Annal. Bd. 250, 1889, pag. 353.

Der so erhaltene Linkscampher vom Smp. 175° wird in wasserfreiem Äther gelöst, in die Lösung Natrium in Drahtform eingebracht, und die alsbald eintretende Reaktion durch Erwärmen beschleunigt. Nach etwa zwanzig Minuten ist die Reaktion vollständig beendigt. Man schüttelt nun die vom überschüssigen Natrium abgegossene ätherische Lösung mit Wasser aus, trocknet den Äther mit Phosphorsäureanhydrid und wiederholt die Operation in gleicher Weise.

Der chemische Hauptvorgang bei dieser Reaktion lässt sich durch folgende Formeln ausdrücken.

I. $2C_{10}H_{16}O + 2Na = C_{10}H_{15}NaO + C_{10}H_{17}NaO.$

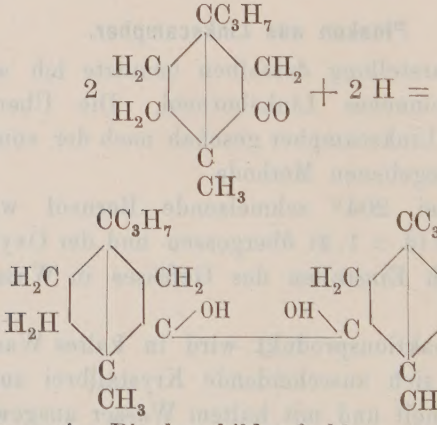
II. $C_{10}H_{17}NaO + C_{10}H_{15}NaO + 2H_2O = C_{10}H_{16}O + C_{10}H_{18}O + 2NaOH.$

III. $C_{10}H_{16}O + C_{10}H_{18}O + 2Na = 2C_{10}H_{17}NaO.$

IV. $2C_{10}H_{17}NaO + 2H_2O = 2C_{10}H_{18}O.$

Der nach dem Verdunsten des Äthers bleibende Rückstand wird zur Vertreibung des Borneols mit Wasserdämpfen destillirt und das zurückbleibende schwerer flüchtige Pinakon aus heissem Alkohol umkrystallisirt.

Die Bildung des Pinakons dürfte in folgender Weise vor sich gehen.



Das reine Pinakon bildet farblose, gut ausgebildete Octaeder vom Smp. 153°, welche leicht in Äther und

Benzol, etwas weniger leicht in heissem und schwer in kaltem Alkohol löslich sind.

Die von mir erhaltene Ausbeute an Pinakon war leider eine so geringe, dass ich nur wenige Versuche mit demselben anstellen konnte, die aber doch bewiesen, dass es die ihm zukommende Zusammensetzung $C_{20}H_{34}O_2$ besitzt.

Die Analyse im Sauerstoffstrome im offnen Rohre ergab: 0,1650 =

$$0{,}4735\ CO_2 = 0{,}1291\ C,$$
$$0{,}1670\ H_2O = 0{,}01855\ H.$$

Ber. für $C_{20}H_{34}O_2$:	Gefunden:
C = 78,43 %,	78,24 %,
H = 11,11 %.	11,24 %.

Die Molekulargewichtsbestimmung wurde nach der Siedemethode in Äther ausgeführt und ergab folgende Werte:

Äther = 13,20 g.

Sbstz.	%	△	M. G.	Normal
0,1920	1,454	0,098	313	306.
0,3160	2,393	0,161	313	
0,3660	2,772	0,185	316.	

Bei der Bestimmung der Drehung des polarisirten Lichtes zeigte es sich, dass das Pinakon nicht links- sondern rechtsdrehend war.

Die Beobachtung wurde ausgeführt in einer Lösung des Pinakons in reinem Benzol, welches selbst keine Rotation zeigte, benutzt wurde ein Laurentscher Halbschattenapparat.

Eine Lösung vom spez. Gew. 0,9075, welche in 100 g 23,74 g Pinakon enthält, zeigt eine Drehung von:

$$+\ \alpha = 5^0 40'$$
$$[\alpha]_D = 26{,}31^0$$
$$= 26^0 18'.$$

Die für Rechtscampherpinakon gefundenen Zahlen bestätigen diese Werte.

Pinakon aus Rechtscampher.

Dasselbe stand mir im unreinen Zustande bereits fertig zur Verfügung und konnte durch Umkrystallisiren aus heissem Alkohol rein erhalten werden.

Es bildet wie das Linkscampherpinakon farblose, gut ausgebildete Octaeder vom Smp. 152—153°, welcher durch Zusammenschmelzen eines Gemisches beider Pinakone nicht verändert wird.

Die Bestimmung der Drehung des polarisirten Lichtes wurde gleichfalls in Benzollösung ausgeführt und ergab, dass auch hier eine Inversion eingetreten war, indem das Rechtspinakon ebenso stark links dreht, wie das Linkspinakon rechts.

Eine Lösung vom spez. Gew. 0,9089, welche in 100 g 23,93 g Pinakon enthält, zeigt eine Drehung von:

$$-\alpha = 5^{0}53'$$
$$[\alpha]_{D} = 27{,}04^{0}$$
$$= 27^{0}2'.$$

Eine Lösung vom spez. Gew. 0,8949, welche in 100 g 11,62 g Pinakon enthält, dreht:

$$-\alpha = 2^{0}43'$$
$$[\alpha]_{D} = 26{,}13^{0}$$
$$= 26^{0}8'.$$

Alle Beobachtungen wurden ausgeführt in einem Rohre von 100 mm Länge, bei einer Temperatur von 20° und für Natriumlicht.

Einwirkung der Halogenwasserstoffsäuren auf R.-Campherpinakon.

I. Chlorwasserstoffsäure.

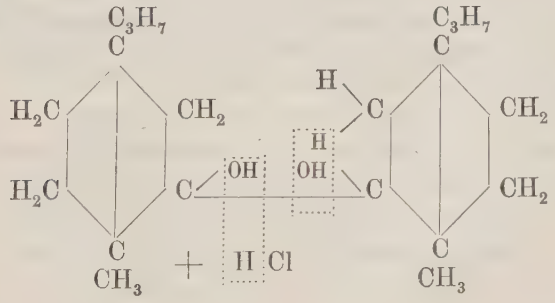
In eine Lösung des Pinakons in wasserfreiem Äther leitet man trocknes Salzsäuregas bis zur Sättigung, lässt einige Stunden stehen und befreit dann von überschüssigem Chlorwasserstoff durch Ausschütteln mit einer Lösung von Natriumcarbonat.

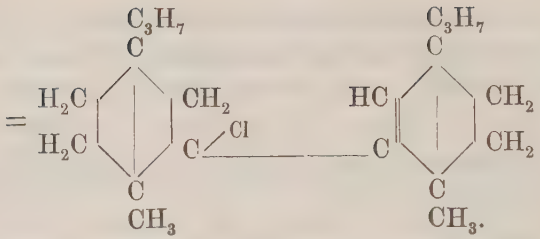
Der nach dem Verdunsten des Äthers bleibende Rückstand wird durch Umkrystallisiren aus reinem Aceton gereinigt und bildet farblose Prismen vom Smp. 75°.

Denselben Körper erhält man durch Einwirkung von Acetylchlorid.

Zehn Gramm des Pinakons werden in kleinen Portionen in 20 Gramm Acetylchlorid unter guter Abkühlung eingetragen, wobei man darauf achtet, dass eine neue Portion Pinakon erst nach völliger Lösung der vorhergehenden eingetragen wird. Geht die Auflösung zu langsam vor sich, so kann man dieselbe durch Herausnehmen des Gefässes aus dem Wasser beschleunigen. Ist alles gelöst, so giesst man das Reaktionsprodukt, welches häufig freiwillig erstarrt, in Wasser, nimmt den sich ausscheidenden Krystallbrei mit Äther auf und befreit von überschüssiger Salz- und Essigsäure durch Ausschütteln mit Natriumcarbonatlösung. Der nach dem Verdunsten des Äthers bleibende Rückstand wird gleichfalls durch Umkrystallisiren aus reinem Aceton gereinigt und zeigt sich dann als vollständig identisch mit dem durch gasförmige Chlorwasserstoffsäure gewonnenen Chlorid.

Die Bildung desselben lässt sich durch folgende Formeln ausdrücken.





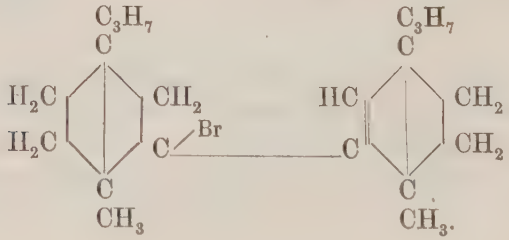
Das Chloratom ist, wie aus den nachfolgenden Versuchen hervorgeht, sehr locker gebunden, durch die verschiedensten Gruppen ersetzbar und kann auch leicht abgespalten werden unter Bildung des Kohlenwasserstoffes $C_{20}H_{30}$.

II. Bromwasserstoffsäure.

Beim Einleiten trocknen Bromwasserstoffgases in eine ätherische Lösung des Pinakons findet alsbald unter Erwärmung eine Ausscheidung von Wasser statt, während sich die überstehende Lösung, welche anfangs trübe wird, wieder klärt. Nach vollständiger Sättigung mit Bromwasserstoff liess ich zwölf Stunden stehen, befreite dann von überschüssigem Bromwasserstoff durch Schütteln mit einer Anreibung von Natriumbicarbonat in Wasser und verdunstete den Äther.

Der Rückstand war krystallinisch und konnte durch Umkrystallisiren aus reinem Aceton gereinigt werden. Im reinen Zustande bildet das Bromid farblose, gut ausgebildete prismatische Krystalle vom Smp. 103°.

Die Analyse bestätigte, dass seine Zusammensetzung analog der des Chlorids ist, und dürfte dieselbe die folgende sein.



Die Analysen ergaben:

I. 0,2010 = 0,5020 CO_2 = 0,1369 C,
0,1610 H_2O = 0,01788 H.

II. 0,1296 = 0,0678 AgBr = 0,0289 Br.

III. 0,3275 = 0,1740 AgBr = 0,07404 Br.

Ber. für $C_{20}H_{31}Br$:	Gefunden: I.	II.	III.
C = 68,37 %,	68,11 %,	—	—
H = 8,83 %,	8,89 %,	—	—
Br = 22,79 %.	—	22,30 %,	22,60 %.

Molekulargewichtsbestimmung in Benzol nach der Gefriermethode.

Benzol 22,20 g.

Sbstz.	%.	△.	M. G.	Normal.
0,1640	0,7387	0,106	357	351
0,3625	1,6306	0,230	354	
0,4915	2,2139	0,321	345.	

In seinen Reaktionen erwies sich das Bromid völlig analog dem Chlorid, sodass auch in ihm das Bromatom sehr locker gebunden erscheint.

III. Jodwasserstoffsäure.

Ganz verschieden von den bisherigen wirkt Jodwasserstoffgas auf Pinakon ein.

Beim Einleiten desselben in die ätherische Lösung färbt sich dieselbe bald gelb und wird trübe, bei weiterem Einleiten scheidet sich Wasser aus und die überstehende ätherische Lösung wird braun. Nach vollständiger Sättigung liess ich zwölf Stunden stehen, befreite dann vom überschüssigen Jodwasserstoff durch mehrmaliges Ausschütteln mit einer Anreibung von Natriumbicarbonat in Wasser und entfärbte mit einer Lösung von Natriumsulfit. Nach dem Verdunsten des Äthers bleibt ein öliger Rückstand, der bald fest wird und durch Umkrystallisiren aus Aceton gereinigt werden kann.

Der reine Körper bildet farblose, kleine Krystalle vom Smp. 98°.

Wider Erwarten zeigte sich derselbe vollkommen jodfrei, und die angestellten Versuche ergaben, dass ein Kohlenwasserstoff von der Formel $C_{20}H_{32}$ vorliegt. Die Analysen bestätigten diese Annahme.

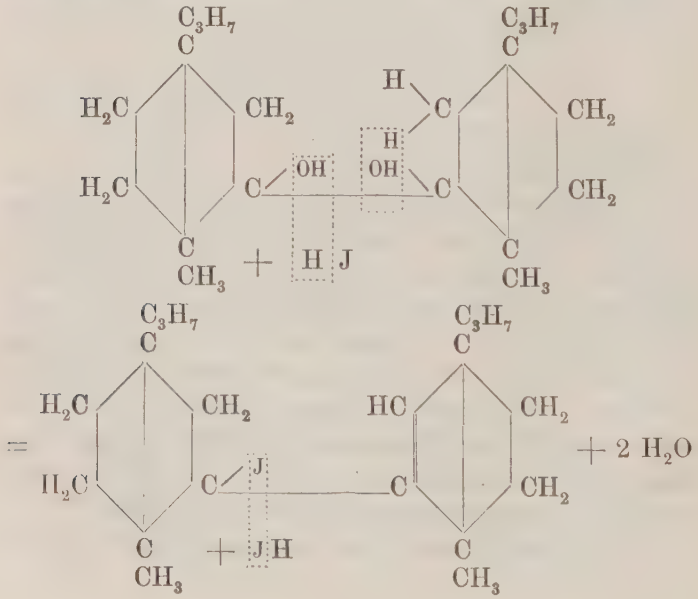
Analyen im geschlossenen Rohre:

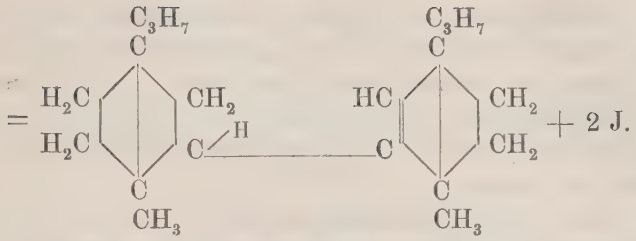
I. 0,1285 = 0,4150 CO_2 = 0,1132 C,
0,1375 H_2O = 0,01528 H.

II. 0,2040 = 0,6595 CO_2 = 0,1799 C,
0,2175 H_2O = 0,02417 H.

Ber. für $C_{20}H_{32}$:	Gefunden:	I.	II.
C = 88,24 %,		88,09 %,	88,18 %,
H = 11,76 %,		11,89 %,	11,84 %.

Der Vorgang bei der Bildung des Kohlenwasserstoffes teilt sich wahrscheinlich in zwei Phasen, sodass Jodwasserstoff zuerst unter Abspaltung von Wasser analog Chlor- und Bromwasserstoff einwirkt und sich Jod anlagert, welches jedoch durch weitere Einwirkung von Jodwasserstoff wieder abgespalten wird, während Wasserstoff dafür eintritt.





Einwirkung von Benzylamin, Anilin, Ammoniak und Silbercyanat.

Ein Molekül Chlorid oder Bromid, in Benzol gelöst, wurde mit zwei Molekülen Benzylamin gemischt und das Gemisch drei Stunden lang im geschlossenen Rohre auf 130° erhitzt.

Nach dem Erkalten zeigte sich der Röhreninhalt mit zahlreichen, farblosen Krystallen von salzsaurem Benzylamin durchsetzt. Die von denselben abfiltrirte Lösung wurde mit verdünnter Schwefelsäure zur Entfernung überschüssigen Benzylamins geschüttelt. Nach dem Verdunsten des Benzols blieb ein dickflüssiges gelbes Öl zurück, welches auch nach längerem Stehen keine Krystallisation zeigte.

Zum Zwecke der Reinigung wurde dieses Öl, welches wider Erwarten völlig frei von Stickstoff war, mit Wasserdämpfen destillirt, wobei bis auf ganz geringe Mengen eines braunen Öles alles überging und zu farblosen Krystallen erstarrte. Aus Äther umkrystallisirt bildet der Körper farblose, lange Nadeln vom Smp. 56°. Ebenso wie Benzylamin wirkt Anilin ein.

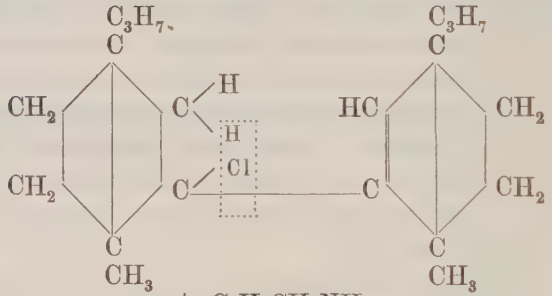
Ohne Einwirkung hingegen war unter den gewöhnlichen Bedingungen trocknes Ammoniakgas sowohl auf Lösungen des Chlorides in Äther wie in Benzol.

Zur Darstellung eines Amins versuchte ich auch die von Rudnew[1]) angegebene Methode der Einwirkung

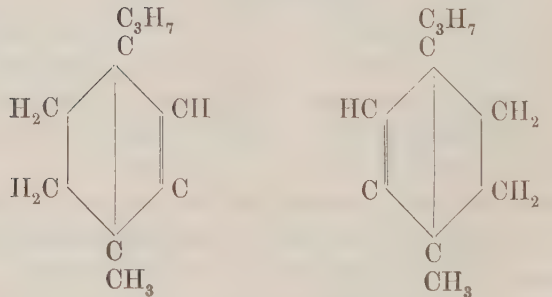
[1]) Beilstein 2. Aufl. Bd. 1 pag. 910.

von Silbercyanat auf Chloride der tertiären Alkohole und kochte zu diesem Zwecke eine Lösung des Chlorides in Aceton mit Silbercyanat. Nach dem Verdunsten des Acetons blieb ein stickstofffreier Körper vom Smp. 56° zurück, der sich als identisch mit dem durch Benzylamin erhaltenen erwies.

Die Analyse dieses Körpers ergab, dass sich unter Abspaltung von Salzsäure ein Kohlenwasserstoff von der Formel $C_{20}H_{30}$ gebildet hatte. Leitet man in die ätherische Lösung desselben Chlor- oder Bromwasserstoff, so addiren sich dieselben unter Zurückbildung des Chlorides resp. Bromides, aus welchen der Kohlenwasserstoff erhalten war. Aus diesem Verhalten lässt sich der Vorgang bei seiner Bildung folgendermassen erklären.



$+ C_6H_5CH_2NH_2.$



$+ C_6H_5CH_2NH_3Cl.$

Die Analyse ergab:

0,1760 = 0,5725 CO_2 = 0,15614 C,
0,1780 H_2O = 0,01977 H.

Berechnet für $C_{20}H_{30}$:	Gefunden:
C = 88,89 %,	88,71 %,
H = 11,11 %.	11,23 %.

Molekulargewichtsbestimmung in Benzol nach der Gefriermethode.

Benzol 20,10 g.

Sbstz.	%	△	M. G.	Normal.
0,0980	0,4875	0,096	254	270.
0,2035	1,0124	0,202	250	
0,3275	1,6375	0,325	250.	

In eine ätherische Lösung des Kohlenwasserstoffes leitete ich trocknes Jodwasserstoffgas, liess nach der Sättigung zwölf Stunden einwirken, befreite, wie früher angegeben, von überschüssigem Jodwasserstoff, entfärbte mit Natriumsulfit und erhielt nach dem Verdunsten des Äthers einen bei 98° schmelzenden Körper, der sich als identisch mit dem Kohlenwasserstoff $C_{20}H_{32}$ erwies.

Äther des Pinakons.

I. Methyläther.

Chlor und Brom sind so locker gebunden, dass schon einfaches Umkrystallisiren aus Methylalkohol genügt, dieselben abzuspalten unter Bildung eines Methyläthers vom Smp. 97°.

Ausser diesem hochschmelzenden existirt noch ein bei 67° schmelzender Methyläther, den man auf folgende Weisen erhalten kann.

Pinakonchlorid oder Bromid wurden in Äther gelöst, Methylalkohol zugesetzt und zu dieser Mischung eine Lösung von Natriummethylat in Methylalkohol hinzugefügt.

Es erfolgt alsbald eine Ausscheidung von Chlornatrium, das von diesen getrennte Filtrat liefert nach dem Eindunsten und Umkrystallisiren den bei 67° schmelzenden Äther, der in farblosen, kleinen Nadeln

krystallisirt, die zu kleinen Krystallhäufchen vereinigt erscheinen.

Eine weitere Darstellung desselben gelingt auf folgendem Wege.

Chlorid oder Bromid werden in wenig Äther gelöst, Methylalkohol zugesetzt und Zinkstaub hinzugefügt. Nach etwa einer Stunde filtrirt man vom Zinkstaub ab, giesst das Filtrat zur Entfernung des gebildeten Chlorzinks in Wasser und nimmt mit Äther wieder auf. Nach dem Verdunsten desselben erhält man den bei 67° schmelzenden Äther.

Einmal wurde auf diese Weise der bei 97° schmelzende Körper erhalten; er war wahrscheinlich dadurch entstanden, dass das Gemisch sich zu hoch erhitzt hatte:

Dass beide Körper wirklich Verbindungen von der Formel $C_{20}H_{31}OCH_3$ sind, ergaben die nachfolgenden Analysen.

Das Vorhandensein der Methylgruppen wird durch das Verhalten gegen Phenylisocyanat bewiesen, welches auf dieselben unter Bildung von Phenylmethylurethan einwirkt.

Analysen des Äthers vom Smp. 97° (Dr. Thiel).

I. 0,2052 = 0,6529 CO_2 = 0,1707 C,
0,2092 H_2O = 0,02324 H.

II. 0,2587 = 0,7887 CO_2 = 0,2151 C,
0,2615 H_2O = 0,02905 H.

Berechnet für $C_{20}H_{31}OCH_3$:	Gefunden: I.	II.
C = 83,44 %,	83,18 %,	83,15 %,
H = 11,25 %.	11,32 %,	11,23 %.

Molekulargewichtsbestimmung in Benzol nach der Gefriermethode.

Benzol 17,97 g.

Sbstz.	%.	△.	Mol. G.	Normal.
0,1484	0,8258	0,148	279	302.
0,5532	3,0784	0,527	292.	

Analysen des bei 67° schmelzenden Äthers.

I. 0,1635 = 0,4995 CO_2 = 0,1362 C,
0,1670 H_2O = 0,01855 H.

II. 0,1885 = 0,5770 CO_2 = 0,1574 C,
0,1940 H_2O = 0,02155 H.

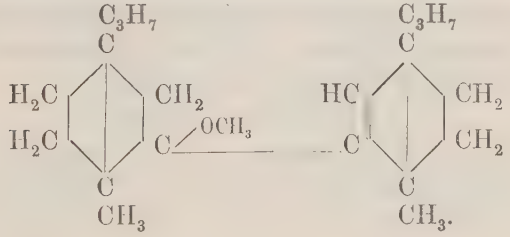
Berechnet für $C_{20}H_{31}OCH_3$:	Gefunden: I.	II.
C = 83,44 %,	83,30 %,	83,50 %,
H = 11,25 %.	11,46 %,	11,43 %.

Molekulargewichtsbestimmung in Benzol nach der Gefriermethode.

Benzol 19,30 g.

Sbstz.	%.	△.	M.	Normal.
0,1410	0,7305	0,125	292	302.
0,2540	1,3160	0,225	292	
0,3300	1,7098	0,294	290.	

Aus ihrer Darstellungsweise lässt sich die Konstitution dieser Methyläther folgendermassen annehmen.



II. Propyläther.

Versucht man durch Umkrystallisiren des Pinakonbromids oder Chlorids aus heissem Propylalkohol analog dem Methyläther den Propyläther herzustellen, so resultirt nach dem Verdunsten des Alkohols ein Öl, welches erst nach mehreren Wochen zu krystallisiren beginnt.

Durch Aufstreichen auf Thonplatten und Auswaschen mit Methylalkohol wurden die Krystalle von

dem Öle getrennt und durch Umkrystallisiren aus Methylalkohol gereinigt.

Der so erhaltene Propyläther bildet kleine, farblose Nadeln vom Smp. 86°.

Besser lässt sich derselbe darstellen durch Zusatz einer Lösung von Natriumpropylat in Propylalkohol zu einer Lösung des Bromids in Äther, die mit Propylalkohol gemischt ist. Es findet sofortige Ausscheidung von Bromnatrium statt, von welcher nach einer Stunde abfiltrirt wird. Äther und Propylalkohol werden mit Wasserdämpfen übergetrieben und der Rückstand aus Methylalkohol umkrystallisirt. Der so gewonnene Äther schmilzt bei 86° und ist identisch mit dem zuerst erhaltenen.

Auch durch Behandlung der Lösung des Bromids in Äther und Propylalkohol mit Zinkstaub erhielt ich denselben Körper.

Es ist mir nicht gelungen, analog dem Methyläther einen anders schmelzenden Propyläther zu erhalten.

Die Analyse zeigte, dass die Zusammensetzung dieses Äthers der Formel $C_{20}H_{31}OC_3H_7$ entspricht.

$$0{,}1605 = 0{,}4920\ CO_2 = 0{,}1342\ C,$$
$$0{,}1685\ H_2O = 0{,}01872\ H.$$

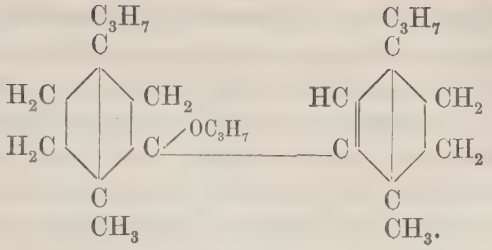
Berechnet für $C_{23}H_{38}O$:	Gefunden:
C = 83,63 %,	83,61 %,
H = 11,51 %.	11,66 %.

Molekulargewichtsbestimmung in Benzol nach der Gefriermethode.

Benzol 17,00 g.

Sbstz.	%	△	M. G.	Normal.
0,1975	1,1617	0,180	322	330.
0,3255	1,9147	0,295	324.	

Die Entstehungsweise des Propyläthers, welche analog der des Methyläthers ist, lässt die Annahme zu, dass seine Konstitution die folgende ist.



Einwirkung von feuchtem Silberoxyd, Carbonat und Cyanat auf Pinakonbromid.

Lässt man eine Lösung des Bromides in Aceton einige Zeit mit feuchtem Silberoxyd stehen, so entsteht ein Körper, der durch Umkrystallisiren aus Petroläther gereinigt werden kann und bei 120° schmilzt.

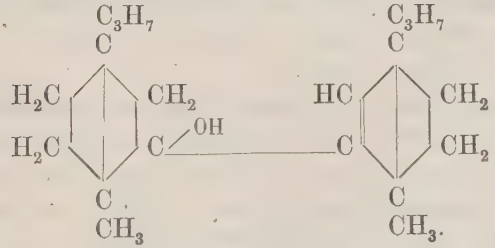
Seine Entstehungsweise lässt annehmen, dass eine Hydroxylverbindung vorliegt, was durch die Analyse bestätigt wurde.

Analyse (Dr. Stock).

0,3589 = 1,0964 CO_2, 0,3600 H_2O.
= 0,2990 C. 0,0400 H.

Berechnet:	Gefunden:
C = 83,33 %,	83,31 %,
H = 11,11 %.	11,15 %.

Seine Zusammensetzung würde die folgende sein:



Denselben Körper erhält man auch bei der Einwirkung von feuchtem Silbercarbonat und Cyanat in der Kälte. Es tritt hier also unter Vermittlung der Silbersalze nur Hydroxyl ein.

Einwirkung von Brom auf den Kohlenwasserstoff $C_{20}H_{32}$.

Zu einer Lösung des Kohlenwasserstoffes in Chloroform oder Tetrachlorkohlenstoff setzte ich tropfenweise eine Lösung von Brom in dem betreffenden Lösungsmittel zu. Während die ersten Tropfen sich sofort entfärben, tritt alsbald ein Zeitpunkt ein, wo dieselben längere Zeit zur Entfärbung brauchen. Gleichzeitig tritt eine starke Entwicklung von Bromwasserstoff ein.

Nach dem Ausschütteln mit einer Lösung von Natriumcarbonat und dem Verdunsten des Lösungsmittels verbleibt ein Körper zurück vom Smp. 153°, der sich als identisch erwies mit einem durch Addition an den Kohlenwasserstoff $C_{20}H_{30}$ entstandenen Dibromid $C_{20}H_{30}Br_2$, welches im Privatlaboratorium des Herrn Prof. Beckmann dargestellt worden ist.

Lässt man Brom auf die Lösung des Kohlenwasserstoffes $C_{20}H_{32}$ einwirken und vergleicht gleichzeitig dessen Einwirkung auf $C_{20}H_{30}$, so kann man an der bedeutend rascheren Entfärbung des Broms bei der Addition und dem Fehlen der Bromwasserstoffentwickelung deutlich beobachten, dass in dem einen Falle Substitution, im andern Addition stattfindet.

Spaltet man in einer Lösung dieses Dibromides in reinem Aceton das Brom durch Zinkstaub wieder ab, so erhält man den Kohlenwasserstoff $C_{20}H_{30}$. Man sieht also, dass der Körper $C_{20}H_{32}$ wirklich ein Plus von zwei Wasserstoffatomen enthält.

Es erübrigt noch, hinzuzufügen, dass gleichzeitig mit diesen Untersuchungen im Privatlaboratorium des Herrn Prof. Beckmann weitere Versuche mit dem Campherpinakon angestellt worden sind, welche sich zum Teil mit den von mir angestellten decken, teils weitere Derivate des Pinakons ergeben haben.

Es geht aus diesen Versuchen hervor, dass immer nur eine Hydroxylgruppe im Pinakon durch Chlor oder

Brom ersetzbar ist, während die andre, vielleicht unter Bildung einer Doppelbindung, mit einem benachbarten Wasserstoffatom als Wasser austritt. Die Existenz dieser Doppelbindung chemisch zu beweisen, ist allerdings bis jetzt noch nicht gelungen, es könnte somit auch eine Centralbindung entstanden sein.

Ganz verschieden von der Einwirkung der Chlor- und Bromwasserstoffsäure zeigt sich die der Jodwasserstoffsäure, die eine Art reducirende Wirkung zeigt. Der durch ihre Einwirkung entstehende Kohlenwasserstoff $C_{20}H_{32}$ steht zu dem von der Formel $C_{20}H_{30}$ anscheinend in dem Verhältnisse eines gesättigten zu einem ungesättigten. Es sprechen hierfür besonders die Bildung des Dibromides $C_{20}H_{30}Br_2$ aus dem einen durch Substitution, aus dem anderen durch Addition, sowie die Überführbarkeit des gesättigten in den ungesättigten Kohlenwasserstoff durch Abspaltung des Broms.

Das Chlor durch Stickstoff-haltige Reste zu ersetzen, erwies sich als unmöglich, vielmehr entsteht unter Austritt von Halogenwasserstoff der entsprechende Kohlenwasserstoff, dagegen gelingt es leicht, Halogen durch Hydroxyl sowie alkylirte Hydroxyle zu ersetzen, und zwar sind in letzterem Falle bei Methyl- und Äthyleinführung je zwei isomere Produkte erhältlich.

Über die Filixsäure.

Nachdem etwa zwanzig Jahre lang über die bis dahin von Luck[1]), Trommsdorf[2]) und Grabowski[3]) untersuchte Filixsäure nichts mehr in der Litteratur veröffentlicht worden war, machte 1888 Daccomo[4]) dieselbe zum Gegenstande seiner chemischen Untersuchungen, auf Grund deren er zu dem Schlusse kam, dass sie die Zusammensetzung $C_{14}H_{16}O_5$ habe und als ein Isobuttersäureester des Oxynaphtochinons anzusehen sei. Sehr bald wurde ihm aber nachgewiesen, dass seine Annahme irrtümlich war. Besonders bemerkte Paternò[5]), dass ein solcher Ester die Zusammensetzung $C_{14}H_{12}O_5$ haben müsse.

Luck[6]) glaubte die Filixsäure als Anhydrid auffassen zu können, da bei der Entstehung ihres Bleisalzes ein Molekül Wasser eintritt.

Schiff[7]) vermutet unter Zusammenfassung der von Grabowski und Daccomo erhaltenen Resultate, dass die Filixsäure ein Butyrophloroglucylallylketon sei, motivirt diese Ansicht jedoch nur theoretisch, ohne eigne Versuche zur Unterstützung desselben zu bringen.

---

[1]) Liebigs Ann. Bd. LIV, 1845, pag. 119, und Jahrb. f. pr. Pharm. XXII. Bd., 1851, pag. 129.

[2]) Jahrb. f. p. Pharm. 1852, pag. 129.

[3]) Liebigs Ann., Bd. CXLIII, 1867, pag. 279.

[4]) Berl. Ber. XXI. Bd., 1888, pag. 2962.

[5]) Berl. Ber. XXII. Bd., 1889, pag. 463.

[6]) Berl. Ber. XXI. Bd., 1888, pag. 3465.

[7]) Liebigs Ann., Bd. CCLIII, 1889, pag. 336.

Im Jahre 1892 veröffentlichte E. Poulsson im Archiv für exp. Pharmakologie und Pathologie Untersuchungen über den giftigen und bandwurmtreibenden Bestandteil des ätherischen Filixextraktes.

Der Verfasser teilt zuerst ausführlich die vorhandene Litteratur in medizinischer und chemischer Hinsicht mit und kommt dann zu seinen eigenen chemischen und physiologischen Versuchen.

Poulsson unterscheidet zwei Modifikationen der Filixsäure: eine physiologisch unwirksame krystallisirte und eine wirksame amorphe.

Er nennt die von ihm dargestellte amorphe Modifikation „Filixsäure“ zum Unterschiede von der von ihm „Filicin oder Filixsäureanhydrid“ genannten krystallisirten.

Die Eigenschaften beider sind kurz die folgenden:

Filicin krystallisirt in kleinen, gelben, rhombischen Blättern, die unlöslich in Wasser, fast unlöslich in kaltem, ziemlich löslich in heissem Alkohol und mehr oder weniger leicht löslich in Äther, Amylalkohol, Benzol, Toluol, Schwefelkohlenstoff, Chloroform und fetten Ölen sind. In Alkalien in der Kälte nur bei Überschuss des Alkalis löslich. Smp. 184,5°.

Filixsäure ist amorph und bildet ein lockeres, fast weisses, geruch- und geschmackloses Pulver, welches in denselben Lösungsmitteln wie das Anhydrid, nur leichter und ausserdem in kaltem Alkohol löslich ist. Sehr leicht löslich ist sie in Alkalien und Olivenöl. Beim Erhitzen auf 100° geht die weisse Farbe des Präparates in Strohgelb über, ohne dass dasselbe dabei Zersetzung erleidet. Der Schmelzpunkt liegt bei 125°.

Durch Umkrystallisiren aus Äther geht die amorphe in die krystallisirte Modifikation über und zeigt deren sämtliche Eigenschaften.

Poulsson stellt die Filixsäure folgendermaassen dar.

Feingepulvertes Filicin wird in verdünnter, kalter Natronlauge aufgelöst, die Lösung in verdünnte kalte Salzsäure filtrirt, der entstehende voluminöse Niederschlag mit Wasser bis zum Verschwinden der Chlorreaktion ausgewaschen und über Schwefelsäure getrocknet.

Auf Grund seiner Analysen und Molekulargewichtsbestimmungen kommt Poulsson für das Filicin zu der Formel $C_{35}H_{40}O_{12}$ und für Filixsäure zu $C_{35}H_{42}O_{13}$.

Er nimmt an, dass die amorphe Filixsäure das Hydrat der krystallisirten sei, lässt aber bei der unbekannten Konstitution der Filixsäure unentschieden, ob hier Säure und Anhydrid im gewöhnlichen Sinne vorliegen, oder ob die Anhydridbildung eine innere ist, so dass wir ein Lacton und die entsprechende Oxysäure hätten.

Da nun die von Kürsten[1]) aus Rhizoma Pannae zuerst dargestellte und mit der Filixsäure jedenfalls nahe verwandte Pannasäure bei der gleichen Behandlung mit Alkali und Wiederausfällen mit Säure stets die unveränderte Pannasäure wieder ergab, da ferner Poulsson selbst einer bei der Darstellung der Filixsäure stattfindenden Bildung von Nebenprodukten die bei seinen Analysen zu niedrig ausfallenden Wasserstoffzahlen zuschreibt, und da ja nach der Darstellungsmethode der Filixsäure diese selbst das Lacton sein müsste, veranlasste mich Herr Professor Dr. med. R. Boehm, Direktor des pharmokologischen Instituts zu Leipzig, bei meinen Untersuchungen über die Filixsäure auch die Poulsson'schen Versuche zu wiederholen.

Zu meinen Untersuchungen verwandte ich von E. Merk in Darmstadt bezogenes Filixsäureanhydrid, welches durch mehrfaches Umkrystallisiren aus Äther gereinigt wurde und dann einen Schmelzpunkt von

[1]) Arch. der Pharm. 1891, Bd. XXIX.

184—185° zeigte. Die im Handelsprodukte enthaltenen Verunreinigungen bestanden aus Harz und etwas Fett von dem charakteristischen Geruche des ätherischen Filixextrakts.

Das reine Präparat besitzt alle von Poulsson angegebenen Eigenschaften, nur die schwere Löslichkeit in kalten Alkalien fand ich nicht bestätigt, da es sich auch in verdünnten Lösungen derselben leicht auflöst.

Die Analysen ergaben:

I. 0,3115 = 0,7365 CO_2 = 0,20086 C,
0,1825 H_2O = 0,2028 H.

II. 0,2300 = 0,5430 CO_2 = 0,1481 C,
0,1340 H_2O = 0,01488 H.

III. 0,2365 = 0,5600 CO_2 = 0,15272 C,
0,1340 H_2O = 0,01488 H.

	I.	II.	III.
% C =	64,48	64,39	64,57
% H =	6,51	6,47	6,16.

Mittel:
64,48 % C,
6,38 % H.

Molekulargewichtsbestimmung in Chloroform nach der Siedemethode.

I. $CHCl_3$ 80,00 g.

Sbstz.	%	△.	M. G.	Normal.
0,1640	0,250	0,020	375	333.
0,5275	0,659	0,067	360	
0,6815	0,852	0,090	346.	

II. $CHCl_3$ 80,35 g.

Sbstz.	%	△.	M. G.	Normal.
0,1905	0,237	0,025	347	333.
0,3985	0,496	0,052	351	
0,5565	0,692	0,073	348.	

Poulsson fand nach der Gefriermethede in Benzol 642 und 655 als Molekulargewicht.

Die von mir gefundenen Zahlen, sowohl die der Analysen wie die der Molekulargewichtsbestimmungen, lassen sich aber auch nicht in Beziehung bringen zu der von Grabowski angegebenen Formel $C_{14}H_{18}O_5$, die gewöhnlich als richtig angenommen wird.

Versuche, das Molekulargewicht der Filixsäure auf chemischem Wege mit Hilfe ihrer Salze zu ermitteln, fielen relativ ungünstig aus. Nur eine Kupferverbindung, welche ich auf folgende Weise darstellte, zeigte sich gleichmässig zusammengesetzt.

Krystallisirte Filixsäure wird in sehr verdünnter alkoholischer Kalilauge unter geringer Erwärmung gelöst, wobei besonders darauf zu achten ist, dass sich die schön goldgelbe Farbe der Lösung nicht verändert. Diese Lösung wird mit Essigsäure angesäuert, wobei eine Ausscheidung nicht stattfindet, und mit einer concentrirten alkoholischen Lösung von Kupferacetat versetzt. Nach einiger Zeit scheidet sich ein amorpher, hellgrüner Niederschlag aus, der wegen seiner Unlöslichkeit durch Umkrystallisiren nicht gereinigt werden kann. Ich habe eine möglichst grosse Reinheit des Präparates durch anhaltendes Auswaschen mit heissem Wasser, Alkohol und Äther zu erreichen gesucht.

Es enthielt, wie sich aus folgenden Analysen von drei verschiedenen Präparaten ergiebt, konstante Mengen Kupfer.

Sbstz.	CuO.	Cu.	% Cu.	Mittel.
0,1905	0,0200	0,01597	8.38	
0,2060	0,0225	0,01796	8,71	8,47 %.
0,2255	0,0235	0,01877	8,32.	

Analyse:

$$0{,}2425 = 0{,}5275\ CO_2 = 0{,}1438\ C,$$
$$0{,}1280\ H_2O = 0{,}01422\ H.$$
$$C = 59{,}29\ \%,$$
$$H = 5{,}86\ \%.$$

Auf demselben Wege versuchte ich ein Silbersalz herzustellen, doch scheiterten alle dahin zielenden Versuche an der sehr raschen Reduktion des anfangs schneeweissen Niederschlages, auch bei vollständigem Lichtabschluss.

Die Ausbeute an Kupferverbindung war sehr gering, ich glaubte deshalb, mit dem Poulssonschen Hydrat infolge seiner grösseren Löslichkeit bessere Resultate zu erzielen, was jedoch keineswegs der Fall war.

Ich verfuhr bei der Darstellung des Hydrates, um Zersetzungen möglichst zu vermeiden, etwas anders als Poulsson. Filixsäure wurde im Mörser mit viel Wasser angerieben und tropfenweise Natronlauge zugesetzt, bis Lösung eingetreten war. Die Lösung wurde rasch in verdünnte Salzsäure filtrirt, der auf einem Filter gesammelte Niederschlag bis zum Verschwinden der Chlorreaktion mit Wasser ausgewaschen und über Schwefelsäure getrocknet.

Das Präparat stellte dann ein gelblichweisses Pulver dar mit allen von Poulsson angegebenen Eigenschaften. Smp. 125°.

Die Analysen von drei auf diese Weise dargestellten Präparaten ergaben folgende von den Poulssonschen sich sehr wesentlich unterscheidende Resultate.

Präparat I.

$$0{,}1080 = 0{,}2535\ CO_2 = 0{,}06913\ C,$$
$$0{,}0650\ H_2O = 0{,}00722\ H.$$
$$0{,}2300 = 0{,}5400\ CO_2 = 0{,}1473\ C,$$
$$0{,}1345\ H_2O = 0{,}01494\ H.$$

Präparat II.

$$0{,}1620 = 0{,}3775\ CO_2 = 0{,}10282\ C,$$
$$0{,}0985\ H_2O = 0{,}01094\ H.$$
$$0{,}1375 = 0{,}3215\ CO_2 = 0{,}08768\ C,$$
$$0{,}0820\ H_2O = 0{,}00911\ H.$$

Präparat III.

0,2320 = 0,5390 CO_2 = 0,1470 C,
0,1425 H_2O = 0,01583 H.

	I.		II.		III.
% C	64,01	64,04,	63,55	63,76,	63,86 %,
% H	6,68	6,49.	6,75	6,62.	6,86 %.

Wie man sieht, differiren die Analysen der verschiedenen Präparate unter einander, doch kommen sie alle, besonders die des ersten Präparates, den für Filixsäure gefundenen Zahlen 64,48% C 6,38% H viel näher, als den von Poulsson für sein Hydrat angegebenen (im Mittel 62,51% C, 5,98% H).

Die Bestimmung des Molekulargewichtes geschah nach der Gefriermethode in Phenol.

Subst.	%	△	M.G.
0,1200	0,7058	0,133	371
0,2155	1,2676	0,250	355
0,2805	1,6500	0,326	354.

Bereits Grabowski beobachtete das Auftreten eines Geruches nach Buttersäure bei der Zersetzung der Filixsäure. Daccomo konstatirte aus dem Verhalten des Calciumsalzes, dass Isobuttersäure vorliegt.

Es gelang mir, durch Kochen mit Kalilauge, Übersäuern mit Schwefelsäure, Abdestilliren der freiwerdenden Isobuttersäure mit Wasserdämpfen und Ausschütteln des Destillates mit Äther, soviel davon zu erhalten, dass ich durch Bestimmung des Siedepunktes, der bei 153° lag, die Behauptung Daccomos bestätigen konnte.

Er hatte auch die freiwerdende Isobuttersäure quantitativ zu bestimmen versucht, indem er abgewogene Mengen Filixsäure im geschlossenen Rohr mit Wasser 48 Stunden lang auf 170—190° erhitzte, den Röhreninhalt in einen Kolben spülte und zwei Drittel davon abdestillirte. Das Destillat wurde mit Sodalösung titrirt, und fand er so 32,6 resp. 32,4 % Isobuttersäure.

Ich bediente mich folgender Methode. In den etwa 40 cm langen Hals eines Rundkolbens liess ich ein Glasrohr einschmelzen, welches zum Durchleiten der Wasserdämpfe dienen sollte. Ihm gegenüber in gleicher Höhe liess ich das Austrittsrohr für die Dämpfe anbringen. Der Kolben wurde mit einem durchbohrten Korke verschlossen, durch den ein Trichterrohr bis auf den Boden des Kolbens reichte. In diesem Apparate erhitzte ich zunächst abgewogene Mengen Filixsäure mit 30% Kalilauge zehn Stunden lang, übersättigte dann mit Schwefelsäure und leitete so lange Wasserdampf durch, bis ein Geruch nach Isobuttersäure nicht mehr zu erkennen war, wozu in der Regel eine Stunde genügte. In der Vorlage befand sich ein abgemessenes Quantum $^1/_{10}$ Normalkalilauge, und fand ich durch Titriren mit $^1/_{10}$ Normalschwefelsäure folgende Zahlen:

I. 0,6640 Filixsäure = 0,440 Isobuttersäure
II. 0,5000 „ = 0,330 „
III. 0,8805 „ = 0,572 „

I. = 66,26%; II. = 66,00%; III. = 64,96%.

Zur Kontrole dieser Bestimmungen führte ich noch zwei weitere durch Zersetzen der Filixsäure mit 15% Schwefelsäure durch Erhitzen auf 130° im geschlossenen Rohre aus. Nach zwölfstündigem Erhitzen wurden die Röhren noch längere Zeit in ein Kältegemisch gestellt, um Verluste beim Öffnen derselben möglichst zu vermeiden. Der Röhreninhalt wurde dann rasch in einen Kolben gespült, die Isobuttersäure mit Wasserdämpfen übergetrieben und in $^1/_{10}$ Normalkalilauge aufgefangen.

Trotz der angewandten Vorsicht fallen die so gefundenen Zahlen niedriger aus als nach der ersten Methode, doch sind sie immer noch wesentlich höher als die von Daccomo gefundenen.

0,8630 Filixsäure = 0,5148 Isobuttersäure = 59,65%,
0,7870 „ = 0,4664 „ = 59,39%.

Beim Ansäuern der lange gekochten alkalischen Lösung scheidet sich ein rotbrauner amorpher Niederschlag aus, der beinahe unlöslich in Wasser, wenig in Alkohol und Äther, aber leicht löslich in kohlensauren und Ätzalkalien sowie Ammoniak ist. Ihn quantitativ zu bestimmen, gelang infolge seiner teilweisen Löslichkeit in Wasser nicht.

Ebensowenig gelang es mir, ihn krystallinisch zu erhalten, sodass ich ihn durch wiederholtes Auflösen in verdünnter Kalilauge und Wiederausfällen mit verdünnter Schwefelsäure sowie anhaltendes Auswaschen mit Wasser und Äther möglichst zu reinigen versuchte.

Wie die nachfolgenden Analysen zeigen, ist es ein Körper von wechselnder Zusammensetzung. Ein äusserlich ganz ähnlicher Körper bildet sich bei der Zersetzung der Filixsäure mit 15% Schwefelsäure im geschlossenen Rohre.

Präparat I.

0,1685 = 0,3910 CO_2 = 0,10664 C,
0,0840 H_2O = 0,00395 H.
0,3560 = 0,8210 CO_2 = 0,22391 C,
0,1665 H_2O = 0,01850 H.

Präparat II.

0,1580 = 0,3540 CO_2 = 0,09655 C,
0,0710 H_2O = 0,00791 H.
0,2040 = 0,4580 CO_2 = 0,1249 C,
0,0925 H_2O = 0,0103 H.

Präparat III.

0,2500 = 0,5690 CO_2 = 0,15518 C,
0,1130 H_2O = 0,01258 H.
0,2625 = 0,5965 CO_2 = 0,16255 C,
0,1225 H_2O = 0,01359 H.

Präparat IV., gewonnen durch Zersetzung mit Schwefelsäure.

0,3695 = 0,8775 CO_2 = 0,2393 C,
0,1470 H_2O = 0,01633 H.

I.		II.	
% C	63,28 62,89,	% C	61,11 61,22,
% H	5,54 5,12.	% H	5,00 5,05.

III.		IV.	
% C	62,07 61,92,	% C	64,76,
% H	5,03 5,18.	% H	4,42.

Grabowski erhielt durch Schmelzen der Filixsäure mit Kalihydrat und wenig Wasser neben Buttersäure und geringen harzigen Beimengungen Phloroglucin. Wurde die Einwirkung der starken Kalilauge nicht bis zum Schmelzen sondern nur bis zum Breiigwerden des Gemenges fortgesetzt, so entstand neben Phloroglucin ein Körper, den Grabowski Monobutyrylphloroglucin nennt. Das Auftreten des Phloroglucins als Spaltungsprodukt von Pflanzenstoffen ist nun aber ein so häufiges, dass die Meinung Grabowskis, Filixsäure sei einfach Dibutyrylphloroglucin, wohl nicht zutreffend ist.

Daccomo erhielt bei seinen Bestimmungen der Isobuttersäure einen Körper, dessen äussere Beschaffenheit und Eigenschaften mit denen des von mir gefundenen übereinstimmen. Er gab demselben auf Grund seiner Analysen die Formel $C_{20}H_{18}O_7$, die jedoch mit meinen Analysen nicht in Einklang zu bringen ist. Weitere Untersuchungen dieses Körpers scheiterten an seiner Schwerlöslichkeit und Indifferenz gegen Reaktionsmittel. Es scheint also dieser Körper zu den Phlobaphenen zu gehören, deren Konstitution noch unbekannt ist. Es spricht hierfür auch das von Daccomo gefundene Verhalten gegen Salpetersäure, welche Phtalsäure lieferte.

Versuche, die Acidität der Filixsäure durch Titration zu bestimmen, fielen vollständig negativ aus, da bereits lange vor eingetretener Neutralität Filixsäure in

grösserer Menge ausgeschieden wurde. Ebenso resultatlos verliefen Versuche, den Carboxylwasserstoff volumetrisch nach der von Fuchs[1]) angegebenen Methode zu bestimmen, sodass das Vorhandensein einer Carboxylgruppe in der Filixsäure höchst unwahrscheinlich ist.

Auch gegen Oxydationsmittel verhielt sich Filixsäure sehr ungünstig, indem feste Oxydationsprodukte nicht zu erhalten waren, sondern neben Isobuttersäure immer vollständige Oxydation bis zu Oxalsäure eintrat.

Natrium in ätherischer Lösung blieb gleichfalls ohne Einwirkung.

Ich möchte auf Grund vorstehender Resultate zu folgenden Schlüssen kommen.

Als Formel scheint sich mir für Filixsäure am besten zu eignen $C_{18}H_{21}O_6$, welche verlangen würde:

% C	= 64,8 %.	Gefunden:	64,48 %.
% H	= 6,3 %.	„	6,38 %.

Auch das Molekulargewicht 333 befindet sich in Übereinstimmung mit den von mir gefundenen Zahlen.

Eine Kupferverbindung von der Formel $(C_{18}H_{20}O_6)_2Cu$ würde verlangen:

% C	59,40.	Gefunden:	59,29 %.
% H	5,50.	„	5,86 %.
% Cu	8,60.	„	8,47 %.

Der Vorgang bei der Spaltung der Filixsäure durch Alkali oder Säure ist jedenfalls ein sehr komplizirter.

Es sprechen hierfür sowohl die verschiedenen Zusammensetzungen des festen Spaltungsproduktes wie die für Isobuttersäure gefundenen Zahlen, welche nicht in einfache Beziehung zu obiger Formel gebracht werden können. Aus der ausserordentlich raschen Reduktion

[1]) Monatshefte der Chemie Bd. IX, 1888, pag. 1132.

der Silberverbindung lässt sich das Vorhandensein einer Aldehydgruppe folgern, doch erwies es sich als unmöglich, ein Oxim herzustellen.

Die von Poulsson erhaltene amorphe Filixsäure ist jedenfalls identisch mit der krystallisirten und als Hydrat nicht zu betrachten; denn wenn schon einfaches Auflösen in Äther genügt, dieses Hydrat in das Anhydrid überzuführen, so hätte die Molekulargewichtsbestimmung in Phenol, welches noch viel energischer Wasser anzieht, nur das halb so grosse Molekulargewicht geben dürfen, was ja aber keineswegs der Fall ist.

Lebenslauf.

Der Verfasser vorliegender Arbeit Friedrich Wilhelm Max Gallas wurde am 1. Januar 1866 zu Dresden als Sohn des verstorbenen Kaufmanns Wilhelm Gallas und dessen ebenfalls verstorbenen Ehefrau Auguste geb. Billeb geboren.

Er erhielt seinen ersten Schulunterricht in der Müllerschen später Böhmeschen Privatlehranstalt und besuchte dann das Gymnasium zum heil. Kreuz zu Dresden bis zur Prima.

Nach dem im Jahre 1883 erfolgten Tode seines Vaters verliess er das Gymnasium, um in der Stadtapotheke zu Kamenz i. Sachs. als Lehrling einzutreten. Nach beendigter Lehrzeit bestand er 1886 in Bautzen seine Gehilfenprüfung und trat dann bei dem Kgl. Sächs. Leib-Grenadier-Regiment als Einjährig-Freiwilliger ein. Wegen eines Augenleidens nach halbjähriger Dienstzeit wieder entlassen conditionirte er in Zürich und Baden-Baden und bezog im W.-S. 1889 die Universität Leipzig, wo er im S.-S. 1891 sein Staatsexamen bestand. Er setzte hierauf seine Studien in Leipzig bis zum S.-S. 1893 fort und bezog dann die Universität Erlangen, der er noch angehört.

Er hörte die Vorlesungen resp. arbeitete in den Laboratorien der Herren Professoren Wislicenus, Ostwald, Böhm, Pfeffer, G. Wiedemann, Behrend, Karg, Marshall und Le Blanc in Leipzig und der Herren Professoren Beckmann, O. Fischer, E. Wiedemann, Reess, Oebbeke, Paal und der Herren Dr. Knoblauch und Dr. Busch in Erlangen.